

**REMARKS**

The applicants acknowledge and appreciate receiving copies of two forms PTO-1449, on which the examiner has initialed all listed items.

Claims 1-21 are pending. The applicants respectfully request reconsideration and allowance of this application in view of the following remarks.

Claims 1-21 were rejected under 35 USC 103(a) as being unpatentable over Japanese patent 62004441A in view of Engler *et al.* The applicants respectfully request withdrawal of this rejection for the following reasons.

Enclosed with the office action mailed on 12 February 2004 was an English specification with a serial no. 09/546,227 hand-written in the upper right corner of its first page. Stapled to the English specification was an English abstract of a Japanese publication (publication number 62004441A). Although the office action does not state that the English specification corresponds to the Japanese abstract, it appears that the examiner believes that the English abstract corresponds to the English specification (09/546,227).

However, the English specification and the English abstract do not correspond to one another. Attached to this Amendment is a full copy of the Japanese publication (62-004441) that corresponds to the English abstract. One need not understand Japanese to see that there is no correspondence between the English abstract of publication 62-004441 and the English

specification (09/546,227). The full copy of the Japanese publication includes two tables and three graphs, while the English specification has twelve tables and just one figure.

The office action states that the "primary reference '441 teaches an exhaust gas catalyst with features of fine cracks, elements replaced, oxygen vacancies, lattice defects in cordierite on which a catalyst is supported. These teachings may be found in the claims of the primary reference." However, the examiner is apparently looking at the claims of the English specification. These claims do not correspond to the primary reference. Therefore, a *prima facie* case of obviousness has not been set forth, and the applicants respectfully request that this rejection be withdrawn.

The Japanese publication 62-00441 discloses an acid treatment and a heat treatment applied to a cordierite ceramic honeycomb structure. However, the Japanese publication 62-00441 fails to disclose the features of the claims such as a carrier capable of supporting a catalyst directly on the surface of a substrate ceramic and a catalyst component supported by the ceramic carrier.

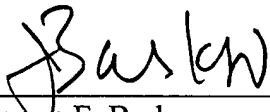
The Engler *et al.* patent is relied on to show a variable concentration of catalytic promoting elements. However, the Engler *et al.* patent fails to disclose the features of the claims such as a carrier capable of supporting a catalyst directly on the surface of a substrate ceramic and a catalyst component supported by the ceramic carrier. Therefore, even if the Engler patent is combined with the Japanese publication 62-00441, the terms of the claims are not satisfied. Thus, the applicants respectfully request withdrawal of this rejection.

Serial No. 09/961,151

In view of the forgoing, the applicants respectfully submit that this application is in condition for allowance. A timely notice to that effect is respectfully requested. If questions relating to patentability remain, the examiner is invited to contact the undersigned by telephone.

Please charge any unforeseen fees that may be due to Deposit Account No. 50-1147.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
James E. Barlow  
Reg. No. 32,377

Posz & Bethards, PLC  
11250 Roger Bacon Drive, Suite 10  
Reston, VA 20190  
Phone 703-707-9110  
Fax 703-707-9112  
Customer No. 23400

2. Aug. 2004 17:07

A. Aoki, Ishida &amp; 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 3/10

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 62-004441

(43)Date of publication of application : 10.01.1987

(51)Int.Cl.

B01J 23/02  
B01J 32/00  
B01J 37/00  
// B01D 53/36

(21)Application number : 60-143836

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 02.07.1985

(72)Inventor : YAMADA SHUNICHI  
HAMANAKA TOSHIYUKI**(54) PRODUCTION OF CORDIERITE CERAMIC HONEYCOMB CATALYTIC BODY**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the thermal expansion coefficient and to enhance the resistance to thermal shock of the titled catalytic body by depositing a catalytic component on a cordierite ceramic honeycomb structure which has been treated with an acid and then heat-treated at 600W1,000° C.

**CONSTITUTION:** A cordierite ceramic honeycomb structure is treated with an acid. In the acid treatment, a mineral acid such as HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is preferably used in consideration of the cost, a 1W5N acid is used and the treatment is preferably carried out at about 50W100° C. Consequently, a structure having ≥5m<sup>2</sup>/g specific surface, ≥100kg/cm<sup>2</sup> compressive strength and ≤1.0 × 10<sup>-6</sup>/° C thermal expansion coefficient at 40W80° C is obtained. The structure is heat-treated at 600W1,000° C and then a metallic catalytic component such as Pt, Pd and Rh is deposited. Meanwhile, the catalytic component can be deposited after acid treatment, then the structure is heat-treated at 600W1,000° C and the same objective can be achieved.

**BEST AVAILABLE COPY**

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida &amp; 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 4/10

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭62-4441

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和62年(1987)1月10日

B 01 J 23/02

7059-4G

32/00

7158-4G

37/00

7158-4G

// B 01 D 53/36

8518-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑱ 発明の名称 コージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造方法

⑲ 特 願 昭60-143836

⑳ 出 願 昭60(1985)7月2日

㉑ 発 明 者 山 田 俊 一 名古屋市千種区御影町2丁目35番地の2

㉒ 発 明 者 浜 中 俊 行 鈴鹿市南若松町429の50番地

㉓ 出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉔ 代 理 人 弁理士 杉村 曉秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 コージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. コージェライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで600℃～1000℃で熱処理した後触媒成分を担持させることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

2. 上記コージェライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し次いで触媒成分を担持させた後600℃～1000℃で熱処理する特許請求の範囲第1項記載のコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

3. 上記コージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の比表面積が5 m<sup>2</sup>/g以上で該ハニカム構造触媒体の沈降方向の圧縮強度が100 kg/cm<sup>2</sup>以上でかつ40℃～800℃での熱膨脹係数が1.0×10<sup>-6</sup>/℃以下である特許請求の範囲第1項または第2項記載のコージェ

ライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

4. 担持触媒が自動車排気ガス浄化用の酸化触媒又は三元触媒或いは産業用脱臭触媒である第1項乃至第3項のいずれかに記載のコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコージェライト質のセラミックハニカム構造触媒体の製造法に関する。

更に詳しくは、本発明は触媒担持工程に於いてアルミナ等によるウォッシュコートが必要としない、低膨脹で耐熱衝撃性に優れたコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法に関するものである。

なお、ウォッシュコートとは触媒活性に必要な比表面積を得るために行う担持材質表面への高比表面積材料のコーティングのことである。

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida &amp; 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 5/10

## 特開昭62-4441(2)

(従来の技術)

コージュライト質のセラミックハニカム構造体は低膨脹で耐熱衝撃特性に優れ、しかも耐熱性が高いため自動車用触媒担体として広く使用されている。

コージュライト質セラミックハニカム構造体を触媒担体に使用するには、特公昭56-27295号公報で開示されているように、通常ハニカム構造を構成する隔壁の表面を $\gamma$ -アルミナ等でウォッシュコートし、触媒成分の吸着表面積を5~50

$\text{m}^2/\text{g}$ 程度とした後、触媒成分を含有する溶液中に浸漬し、触媒を担持させる方法がとられている。この時 $\gamma$ -アルミナと、触媒成分を同時に担持させることもある。

$\gamma$ -アルミナ等でウォッシュコートをする理由は一般にコージュライト質等のセラミックハニカム構造体の比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と極めて小さく、そのまま触媒担体として使用すると触媒活性が低く、また高温雰囲気で触媒貴金属の焼結が速かに起り活性が極めて小さくなるため

ある。

$\gamma$ -アルミナ等でウォッシュコートされたコージュライト質ハニカム構造体の欠点として、 $\gamma$ -アルミナによるコーティング量に応じて触媒担体に必要とする比表面積は得られるものの重量が増加すること、高熱膨脹性の $\gamma$ -アルミナで表面をコーティングするためコージュライト質の低膨脹性が損われ大巾な耐熱衝撃性劣化が起ること、また高価な $\gamma$ -アルミナ等を用いしから浸漬保持、焼付工程等多くの工数を必要としコストアップになることがあげられる。

一方特開昭49-129704号公報及び米国特許第3958058号公報に開示されているようにコージュライト質ハニカムを $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ 及び $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の1~5Nの強酸水溶液に浸漬し、部分的に $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分を溶出させることにより大巾に熱膨脹が低下し耐熱衝撃特性が向上することが知られている。この場合重量減少に対応して強度が低下すること及び1000℃以上で長時間熱処理することにより酸処理前と同じレベルにまで熱膨脹係数(CTE)が上

昇すること等の欠点を有している。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的とするところは下記の点にある。

- (1) コージュライト質ハニカム構造触媒体の耐熱衝撃性の向上
- (2) 高価な $\gamma$ -アルミナ及び工数の多い $\gamma$ -アルミナコーティング工程を不要とする新しいハニカム触媒体製造プロセスを供給すること
- (3)  $\gamma$ -アルミナコーティングされた触媒体と同程度の熱安定性を有するコージュライトハニカム構造触媒体を得る製法を供給すること。

(問題点を解決するための手段)

本発明は以上の問題点を解決するためになされたもので、コージュライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで600℃~1000℃で熱処理した後触媒成分を担持させることを特徴とするコージュライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法にある。

本発明はコージュライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し次いで触媒成分を担持させた後

600℃~1000℃で熱処理してもその目的が達せられる。

本発明の製造法で得られたコージュライト質セラミックハニカム構造触媒体はその比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、ハニカム構造触媒体の流路方向の圧縮強度が $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上でかつ40℃~800℃での熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

本発明の担持触媒は自動車排気ガス浄化用の酸化触媒又は三元触媒或いは産業用触媒触媒を使用するものである。

(作用)

本発明者らはコージュライト質ハニカム構造体の酸処理により熱膨脹低下がなされる以外に大巾に比表面積が増加することに注目した。この比表面積増加は $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の選択的溶出より残される高珪酸質成分に対応するものと考えられる。

触媒担持に必要な高比表面積を得るための酸処理条件としては、酸の種類に制限はないが $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ 等の鉱酸がコストと効果の面で

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida &amp; 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 6/10

## 特開昭62-4441(3)

好ましい。処理時間と比表面積の関係は正相関を示し効率の面から1~5 Nの濃度、50~100℃程度の温度で処理することが好ましい。1 Nの $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ で90℃、3時間の処理で触媒担体として好ましい20  $\text{m}^2/\text{g}$ のレベルに達する。

酸処理の方法は循環する高温酸性水溶液に浸漬するのが一般的であるが効率のよい方法であれば特に制限はない。

本発明に使用するコージェライト質ハニカムセラミックスは $\gamma$ -アルミナコーティングして用いられる通常の低膨脹コージェライト質ハニカム構造体が好ましい。即ち、特開昭59-82822号公報、特開昭50-75611号公報等に開示されているものと同様な壁厚100  $\mu\text{m}$ ~500  $\mu\text{m}$ 、1インチ平方あたりのセル数30~500セルの一体形状のハニカム構造体で約20~50%の気孔率、40℃から800℃のCTE  $1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下のものである。コージェライト質材質はできる限りコージェライト結晶量が多く、ガラス成分が少ない即ちコージェライト結晶量90%以上のものが酸処理により高比表面

積となるので好ましい。

しかしながら熱膨脹係数を特に問題としない産業用触媒体等の場合、コージェライトームライト、コージェライトヘルミナ、コージェライトーソルコニア等のコージェライトを基体とした複合系材質でも本発明を適用できる。

一カ一般的にこの酸処理で得られる高比表面積は、第1図の未熱処理品に示すように600℃以上の加熱により急激に低下する欠点がある。第1図は加熱温度と比表面積との関係を示す特性図であり、各温度に夫々1時間保持した場合を示す。

この600℃以上の加熱に対する比表面積低下及び1000℃以上での長時間等温加熱でのCTE上昇現象を抑制するため、本発明者らは種々の熱処理条件を検討し比表面積の安定化及びCTE安定性を改良することに成功した。第1図の曲線C、Dは本発明により酸処理したものの比表面積を示す。

本発明において、熱処理は600℃~1000℃、更に好ましくは650℃~900℃で0.5時間ないし10時間保持することにより達成される。昇温スケジュール

は10℃/時~200℃/時と特に制限はないが冷却スケジュールは早い方が好ましく製品に損傷を与えない程度の急冷処理が望ましい。

熱処理を600℃以上に限定する理由は600℃未満の熱処理では実使用中の比表面積の低下をまねき触媒活性低下をきたすからであり、1000℃を超える温度では熱処理により比表面積が大巾に低下してしまい、比表面積の高温安定性は得られるものの触媒活性に問題ができるためである。

冷却スケジュールが早い方が好ましい理由としては現在よく説明されていないが、高濃酸成分相の部分的な極微細結晶化等が促進されるためと考えられる。

熱処理に使用する炉は特に制限はなく、電気炉、ガス炉、大型連続炉等が使用できる。

1000℃以上の温度での等温長時間エージングに対しては600℃~1000℃の短時間熱処理により非晶質の高結晶相が熱膨脹に有害なクリストバライト以外の準安定結晶相に一部変化するため、若干の熱膨脹上昇はあるものの上昇率が大巾に改善さ

れる。

さらに熱処理を実施することにより等温長時間エージングにおける寸法安定性も改良される。

触媒担持工程は、例えば自動車排ガス用触媒としてPt、Pd、Rh等の貴金属を担持する場合は、塩化白金酸水溶液等の貴金属触媒成分、さらに $\text{CeO}_2$ 等の希土類酸化物を含むスラリーに酸処理、熱処理を実施したコージェライト質ハニカム構造体を浸漬し、余剰溶液をエアー等で除去し、乾燥もしくは600℃以下の温度で焼付ける工程等が使用できる。

本発明に使用する触媒はPt、Pd、Rh等の貴金属を基体とした三元触媒、酸化触媒、脱臭触媒、Mo、Fe、Cu等の単金属触媒を同様な担持方法で担持することができる。

また本発明では酸処理後の高比表面積状態のコージェライト質ハニカム表面に触媒成分を担持し、次いで600℃~1000℃の熱処理工程を行うことができる。但しこの場合Pt等の貴金属触媒等担持触媒のロスができるため比較的低温度900℃以下の

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida&amp; 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 7/10

## 特開昭62-4441(4)

温度で熱処理することが好ましい。

本発明で得られたハニカム触媒の特性については、酸処理によりコージエライト質ハニカム構造体は高比表面積、低膨脹が得られるが欠点として機械的強度低下を起すため、酸処理の条件として自動車排ガス浄化用触媒の場合触媒容器にキャッピングする際に必要な耐圧強度 $100 \text{ kg/cm}^2$  (液圧方向) 以上を保つため例えば $1.5 \text{ N}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $\text{HNO}_3$ 処理で8時間以内処理に留めることが望ましい。

本発明のコージエライト質セラミックハニカム構造触媒体においては、 $\gamma$ -アルミナを担持しないため、本発明の製造方法によると極めて低膨脹の触媒体の製造が可能である。

例えばコージエライト質ハニカム構造体の $40^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ までの熱膨脹係数(CTE)が $0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ レベルであっても高熱膨脹の $\gamma$ -アルミナ担持により担持方法を改良しても $1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の低いCTEを得ることは困難であったが、本発明では酸処理による低膨脹も哥与し触媒体で $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下のCTEが可能となった。

本発明においては、比表面積は担持した触媒の活性と置大な関係があるため少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるよう酸処理、熱処理条件を制御する必要がある。

## (実施例)

## 実施例 1

セル壁厚 $150 \mu\text{m}$  1平方インチあたりのセル数400、四角形セル形状の直径 $4.16 \text{ インチ} \times$ 長さ $4 \text{ インチ}$ の円筒形のコージエライト質ハニカム構造体をそれぞれの酸処理条件で処理した時の比表面積、圧縮強度の測定結果を第2図、第3図に示す。

圧縮強度は直径1インチ×長さ1インチのサンプル、比表面積はBET法( $\text{N}_2$ 吸着)で測定した。第2図、第3図は処理時間と比表面積と圧縮強度との関係を示す特性図である。

## 実施例 2

セル壁厚 $150 \mu\text{m}$  1平方インチあたりのセル数400、四角形セル形状の直径 $4.16 \text{ インチ} \times$ 長さ $4 \text{ インチ}$ の円筒形のコージエライト質ハニカム構造体を $80^\circ\text{C}$ 、 $2 \text{ N}$ 、 $\text{HNO}_3$ 水溶液に3時間浸漬し酸処

理を実施した後、それぞれ第1表に示す熱処理条件で熱処理を実施した。

熱処理後の比表面積、 $40^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ までの熱膨脹係数(CTE)及び $800^\circ\text{C}$ までの100時間等温エージング後の比表面積、CTEを測定した。その結果を第1表に示す。尚酸処理後の比表面積は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、CTE  $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  ( $40^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ )であった。また、未熱処理と本発明C、Dの加熱時の比表面積の変化を第1図に示す。



2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida &amp; 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 8/10

特開2002-4441(5)

第 1 表

| No.  | 本 発 明   |                |                |                |                   | 参 考 例          |                   |                       |
|--|---|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|-----------------------|
|  | A   | B              | C              | D              | E                 | F              | G                 | H                     |
| 熱 処 理 条 件<br>(電気炉)   | 600℃<br>× 4 時間                                      | 650℃<br>× 4 時間 | 800℃<br>× 2 時間 | 800℃<br>× 1 時間 | 1000℃<br>× 0.5 時間 | 550℃<br>× 6 時間 | 1050℃<br>× 0.5 時間 | 熱処理なし—アル<br>ミナコーティング品 |
| 熱処理後の比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ )                             | 32  | 28             | 15             | 11             | 8                 | 34             | 4                 | 12                    |
| 熱 処 理 後 の<br>$\text{CTE} \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$<br>40~800℃ | 0.6   | 0.6            | 0.6            | 0.6            | 0.6               | 0.8            | 0.7               | 1.4                   |
| 800℃×<br>100 時間<br>急冷エー<br>ジング後                                    | 比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ )                   | 10             | 12             | 12             | 9                 | 5              | 3                 | 10                    |
|  | $\text{CTE}$<br>( $\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ) | 0.6            | 0.6            | 0.7            | 0.7               | 0.7            | 0.7               | 1.5                   |

昇 温 200℃/時間  
冷 却 2時間以内で冷却

## 実施例 2

実施例 2 の熱処理品 A~H について P d 触媒をそれぞれハニカム構造体容積に対して 2 g / l になるように担持し第 2 表に示す条件で  $\text{C}_2\text{H}_4$  ガスの転化率及び電気炉取出しによる耐熱衝撃性を測定した。測定結果も第 2 表に示す。

一方 I 及び J は実施例 2 の未熱処理品に同じ P d 触媒を担持し、それぞれ B 及び C と同じ熱処理条件を施したサンプルである。

特開昭62-4441(6)

第 2 表

|  |                              | 本 発 明 |     |     |     |     | 参 考 例 |     |     | 本 発 明 |     |
|--|------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|
| No.  |                              | A     | B   | C   | D   | E   | F     | G   | H   | I     | J   |
| 250℃ <sup>※1</sup><br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 転化<br>率(%) | フレッ<br>シユ品                   | 92    | 89  | 85  | 81  | 73  | 92    | 25  | 90  | 88    | 81  |
|  | 800℃×<br>100時間<br>エージン<br>グ品 | 71    | 76  | 73  | 68  | 51  | 7     | 22  | 62  | 68    | 64  |
| 耐熱衝撃性**<br>クラック発生<br>温度(℃)                                     |                              | 850   | 850 | 850 | 850 | 800 | 850   | 800 | 600 | 850   | 800 |

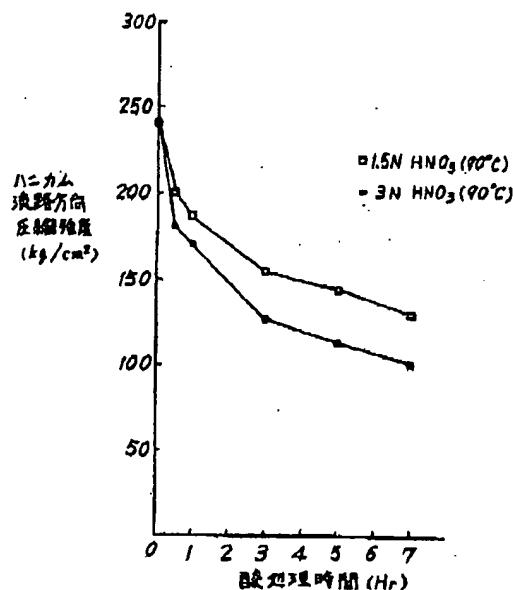
※1 サンプル形状 直径1インチ×長さ2インチ 変圧速度: 5000H<sup>-1</sup>  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度 800 ppm

※2 電圧印中に20分放置し定温に取出した後のクラックの有無  
50℃ステップアップ、サンプル形状直径4.16インチ×長さ4インチ

1 発明の効果

- (1) 比表面積の増加により触媒担体の担持工程であるウッシュコート（γ-アルミナ担持）工程が不要となり、作業工程の大幅な短縮が図れる。
  - (2) 熱膨張係数の大幅な低下、γ-アルミナコーティングを不要とするため触媒体が軽量化し耐熱衝撃性の大幅な向上が得られる。
  - (3) 酸処理コージェライトの欠点であった熱安定性が改善される。
4. 図面の簡単な説明
- 第1図は比表面積の熱安定性を示す図、  
第2図は酸処理時間と比表面積との関係を示す図、  
第3図は酸処理時間と圧縮強度との関係を示す図である。

第 3 図



2. Aug. 2004 17:09 A. Aoki, Ishida& 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 10/10

特開昭62-4441(7)

